

明 細 書

発明の名称：

リソグラフィー用リンス液およびそれを用いたパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、リソグラフィー用リンス液およびこれを用いたフォトレジストパターン形成方法に関する。さらに詳細には、本発明は、半導体デバイス、液晶表示素子などのフラットパネルディスプレイ（F P D）、カラーフィルター等の製造に用いられる感光性樹脂組成物の現像後のリンス工程で好適に用いられるリンス液およびこのリンス液を用いたフォトレジストパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] L S I などの半導体集積回路や、フラットパネルディスプレイ（F P D）の表示面、回路基板の製造、カラーフィルターの製造などを初めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うために、従来からフォトリソグラフィー技術が用いられている。フォトリソグラフィー技術においては、パターン形成のためにポジ型またはネガ型の感光性樹脂組成物（フォトレジスト組成物）が用いられる。

[0003] 近年、L S I の高集積化と高速度化、F P D 表示面の微細化に対応する半導体素子、回路の微細化などに伴い、デザインルールがハーフミクロンからクォーターミクロンへ、或いは更にそれ以下への微細化が求められている。このような要求に対応するためには、露光光源として可視光線或いは近紫外線（波長400～300nm）など従来使用されてきたものでは充分ではなく、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）等の遠紫外線や極端紫外線（EUV；波長13nm）、更にはX線、電子線等のようなより短波長の放射線を用いることが必要とされ、これら露光光源を用いるリソグラフィープロセスが提案され、実用化もされている。これに用いるフォトレジストについても、高解像性のものが要

求され、さらにこれに加え、感度、パターン形状、画像寸法の正確さなどの性能向上も同時に求められている。このような要求に対応するべく、短波長の放射線に感光性を有する高感度、高解像度の感放射線性樹脂組成物として、化学増幅型感光性樹脂組成物が提案されている。この化学増幅型感光性樹脂組成物は、例えば、放射線の照射により酸を発生する化合物と酸により極性が増大する樹脂を含み、放射線の照射により酸発生化合物から酸が発生され、発生された酸による触媒的な画像形成工程によりレジスト膜に含まれる樹脂の極性を増大させ、その後アルカリ水溶液のような極性の高い現像液（ポジ型現像液）を用いて現像することによりポジ画像が、また有機溶剤のような極性の低い現像液（ネガ型現像液）を用いて現像することによりネガ画像が形成される（例えば、特許文献1参照）。

[0004] しかしながら微細化が進むにしたがって、リソグラフィー工程の現像、リンス後におけるパターン倒れの問題が顕在化してきた。この問題は、特にアスペクト比（レジストパターンの幅に対する高さの比）の高いパターンを形成する際において顕著にみられる。このパターン倒れは、リンス後にレジストパターンを乾燥する際、隣接するパターン間に溜ったリンス液の表面張力によりパターン間に負圧が生じ、隣接するレジストパターンが互いに引っ張られ、このとき複数のパターン間において表面張力による負圧に差が出ることによると考えられている（例えば、特許文献2参照）。このような観点から、表面張力の大きい純水をリンス液として用いる場合のパターン倒れを改良するために、純水ではなく、ノニオン系界面活性剤を含むリンス水溶液によって洗浄することが提案されている（例えば、特許文献3～6参照）。しかしながら、これら従来提案されたリンス液においては、パターンの微細化によって生じるパターンメルティングの問題が顕著に表れてくる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-281975号公報

特許文献2：特開2012-80033号公報

特許文献3：特開2004-184648号公報

特許文献4：特開平05-299336号公報

特許文献5：特開平07-140674号公報

特許文献6：特開2008-146099号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明はこのような事情に鑑みなされたものであり、半導体デバイス、液晶表示素子などのフラットパネルディスプレイ（FPD）、カラーフィルタ等の製造に用いられる感光性樹脂組成物の現像工程で好適に用いられ、従来の界面活性剤を含有した系と同様、パターン倒れマージン、欠陥、LWR（線幅バラツキ）等の性能に優れ、これに加えさらにメルティングにおいても優れた特性を有するリソグラフィー用リンス液を提供することを目的とするものである。

[0007] また、本発明の他の目的は、パターン倒れマージン、欠陥、LWR等の性能と共に、メルティング性能においても優れたリンス液を用いたフォトレジストパターン形成方法を提供することである。

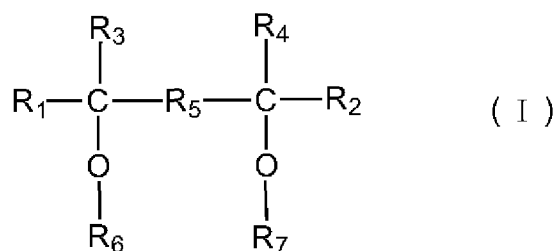
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは種々検討を行ったところ、リンス液に特定のノニオン系界面活性剤を添加することにより上記諸特性の全てを満足することのできるリンス液が得られること、すなわち、従来の界面活性剤を用いたリンス液同様の優れたパターン倒れマージンや改善された欠陥、優れたLWR特性を有するとともに、レジスト膜のメルティング特性の改善されたリンス液が得られ、得られたリンス液の保存安定性も良好であることを見出し、この知見に基づいて本発明をなしたものである。

[0009] 本発明は、下記式（1）で表されるノニオン系界面活性剤と水とを含むことを特徴とするリソグラフィー用リンス液に関する。

[0010]

[化1]



[0011] (式中、 R_1 、 R_2 は、同一でも異なってもよく、水素原子またはメチル基を表し、 R_3 、 R_4 は、同一でも異なってもよく、水素原子、メチル基またはエチル基を表し、 R_5 は、二重結合または三重結合を含む炭素数2～5の炭化水素基またはフェニレン基を表し、 R_6 、 R_7 は、同一でも異なってもよく、水素原子またはメチル基を表す。)

[0012] また、本発明は、

- (1) 基板に感光性樹脂組成物を塗布して感光性樹脂組成物層を形成する工程、
 - (2) 前記感光性樹脂組成物層を露光する工程、
 - (3) 露光済みの感光性樹脂組成物層を現像液により現像する工程、
 - (4) 現像後上記のリソグラフィー用リンス液を用いてリンスする工程
- を含んでなることを特徴とするパターン形成方法にも関する。

発明の効果

[0013] 本発明のリソグラフィー用リンス液を用いることにより、パターン倒れや欠陥、LWRなどの諸特性に優れ、これと共にパターンの微細化によって生じるパターンメルティングの問題のないレジストパターンを形成することができる。これら効果は、ArFエキシマレーザー、EUV露光装置などを用いて高解像度のレジストパターンを形成する際特に有用である。また、得られたリンス液の保存安定性も優れている。

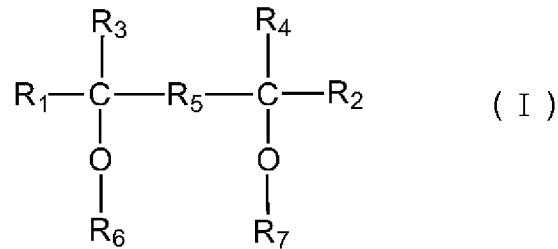
発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明のリソグラフィー用リンス液は、下記式(I)で表されるノニオン

系界面活性剤と水とを含むことを特徴とするものである。

[0015] [化2]



[0016] (式中、 R_1 、 R_2 は、同一でも異なってもよく、水素原子またはメチル基を表し、 R_3 、 R_4 は、同一でも異なってもよく、水素原子、メチル基またはエチル基を表し、 R_5 は、二重結合または三重結合を含む炭素数2～5の炭化水素基またはフェニレン基を表し、 R_6 、 R_7 は同一でも異なってもよく、水素原子またはメチル基を表す。)

[0017] 上記式(I)において、 R_5 の二重結合または三重結合を含む炭素数2～5の炭化水素基としては、例えば $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-$ 等が挙げられる。

[0018] 本発明において用いられる式(I)で表されるノニオン系界面活性剤は、25℃の水に対する最大溶解量が5,000ppm以上であることが好ましい。なお、最大溶解量は、25℃の水に対し添加剤を加えた際に、水とこれに加える添加剤の合計質量に対し、添加した添加剤が全て溶解する最大の質量部(ppm)をいう。リンス液に溶解されるノニオン系界面活性剤の量を増加させることにより、パターン倒れ、ラフネス性能を向上させることができる。ノニオン系界面活性剤の最大溶解量が大きい場合、これらリンス液の特性改善のために必要とされる量の界面活性剤を、容易にリンス液中に含有させることができる。さらに、ノニオン系界面活性剤の最大溶解量が大きい場合、このリンス液についての保存安定性の問題について、特別の配慮が必要とされないことから好ましい。

[0019] 本発明のリンス液においては、上記式(I)で表されるノニオン系界面活性剤の含有量は、使用されるノニオン系界面活性剤の種類、処理しようとする

るレジストの種類などに応じて任意に決められる。その量は、一般的には、
リンス液の全質量を基準として、0.02～0.5質量%（200～5,000ppm）であることが好ましく、0.05～0.3質量%（500～3,000ppm）であることがより好ましい。0.02質量%（200ppm）未満であると、パターン倒れマージン、ラフネスの低下という問題が発生する傾向が強くなり、0.5質量%（5,000ppm）を超える場合には、ゲル欠陥多発という問題が生じる傾向が出てくる。例えば、用いる界面活性剤の25℃の水に対する最大溶解量が500ppm未満であるような場合、パターン倒れ、ラフネス、メルティング防止効果性能などを考慮して溶解可能な量を超えてリンス液に添加しようとする、ゲル欠陥の発生やリンス液の保存性などについて問題が発生することとなる。

[0020] 本発明で好ましく用いることのできる上記式（1）で表されるノニオン系界面活性剤の代表的なものとしては、以下のようなものが挙げられる。勿論、本発明において用いることのできる式（1）で表されるノニオン系界面活性剤が、これら例示された化合物に限定されるものではない。

[0021] まず、 R_5 が二重結合または三重結合を含む炭素数2～5の炭化水素基であるノニオン系界面活性剤としては、例えば3-ヘキセン-2,5-ジオール、1,4-ブチンジオール、3-ヘキシン-2,5-ジオール、2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール、2,4-ヘキサジン-1,6-ジオールなどが挙げられる。

[0022] また、 R_5 がフェニレン基であるノニオン系界面活性剤としては、例えば1,2-ベンゼンジメタノール、1,3-ベンゼンジメタノール、p-キシリレンジグリコール、1,4-ビス（メトキシメチル）ベンゼンなどが挙げられる。

[0023] 本発明のリソグラフィー用リンス液は、必要に応じてさらなる添加剤を含むことができる。このような添加剤としては、例えば、酸、塩基、有機溶剤、その他の水溶性化合物等が挙げられる。

[0024] 酸または塩基は、処理液のpHを調整したり、添加成分の溶解性を改良するために用いられる。用いられる酸または塩基は本発明の効果を損なわない範囲で任意に選択できるが、例えばカルボン酸、アミン類、アンモニウム化合物が挙げられる。これらには、脂肪酸、芳香族カルボン酸、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、アンモニウム化合物が包含され、これらは任意の置換基により置換されていてもよい。より具体的には、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、フタル酸、サリチル酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、アコニット酸、グルタル酸、アジピン酸、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ペンタエチレンヘキサミン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどが挙げられる。酸の添加量は、特に限定されるものではないが、リンス液全質量に対し、通常、0.005～0.1質量%（50～1,000ppm）であることが好ましく、また塩基の添加量は、リンス液全質量に対し、通常、0.01～0.3質量%（100～3,000ppm）であることが好ましい。

[0025] また、リンス液には、水以外の有機溶剤を共溶媒として用いることもできる。有機溶剤はリンス液の表面張力を調整する作用を有し、またレジスト表面への濡れ性を改良することができる場合がある。このような場合に用いることのできる有機溶剤は、水に可溶な有機溶剤から選ばれる。具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、およびtert-ブチルアルコール等のアルコール類、エチレングリコールおよびジエチレングリコール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチル等のエステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、アルキルセロソルブアセテート、プロピレングリコールアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、ブチルカルビトール、カルビトールア

セテート、テトラヒドロフラン等の溶剤が挙げられる。

[0026] しかしながら、これらの有機溶剤は、パターンを構成するレジストを溶解したり変性させることがあるため、使用する場合には少量に限定される。具体的には、有機溶剤の含有量はリンス液の全質量を基準として通常5質量%以下であり、好ましくは1質量%以下であり、より好ましくは0.01~0.3質量%(100~3,000ppm)である。ただし、レジストの溶解または変性を防止する目的のためには、有機溶剤は全く用いないことが好ましい。

[0027] さらに、その他の水溶性化合物としては、例えば、添加成分の溶解性を改良するために用いられる水溶性化合物などが挙げられる。このような水溶性化合物の例としては、例えば上記式(1)で示される界面活性剤以外の界面活性剤が挙げられる。このような他の界面活性剤は、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、双性界面活性剤のいずれであってもよく、これらのうちではノニオン系界面活性剤が好ましい。具体的には、日信化学工業製サーフィノール(「サーフィノール」は登録商標)、ADEKA製アデカプルロニック(「アデカ」は登録商標)が挙げられる。他の界面活性剤の添加量は、リンス液全質量に対し、通常、0.01~0.3質量%(100~3,000ppm)であることが好ましい。

[0028] 本発明によるリソグラフィー用リンス液には、必要に応じさらに殺菌剤、抗菌剤、防腐剤、および／または防カビ剤が含まれていてもよい。これらの薬剤はバクテリアまたは菌類が経時したリンス液中で繁殖するのを防ぐために用いられる。これらの例には、フェノキシエタノール、イソチアゾロン等のアルコールが包含される。日本曹達株式会社から市販されているベストサイド(商品名)は、特に有効な防腐剤、防カビ剤、および殺菌剤である。典型的には、これらの薬剤はリソグラフィー用リンス液の性能には影響を与えないものであり、通常リンス液の全質量を基準として0.0001~1質量%(1ppm~10,000ppm)、好ましくは0.001~0.1質量%(10~1,000ppm)の含有量とされる。

[0029] 本発明によるリソグラフィー用リンス液は、溶媒である水に上記式（Ⅰ）で表される非イオン性界面活性剤および必要に応じ他の成分が溶解されたものである。本発明のリソグラフィー用リンス液は、リンス液を構成する成分が溶解された後、必要に応じフィルターにてろ過され、不溶物が除去される。

[0030] 次に、本発明によるパターンの形成方法について説明する。本発明のパターン形成方法におけるリソグラフィー工程は、アルカリ水溶液で現像するタイプの公知のポジ型またはネガ型の感光性樹脂組成物を用いてレジストパターンを形成する方法の何れのものであってもよい。本発明のリソグラフィー用リンス液が適用される代表的なパターン形成方法を挙げると、次のような方法が挙げられる。

[0031] まず、必要に応じて前処理された、シリコン基板、ガラス基板等の基板の表面に、従来公知の塗布法により感光性樹脂組成物を塗布して、感光性樹脂組成物層を形成させる。感光性樹脂組成物の塗布に先立ち、基板上に反射防止膜が塗布形成されてもよいし、塗布後の感光性樹脂膜上に反射防止膜が塗布形成されてもよい。感光性樹脂膜上層または下層に反射防止膜を形成しておくことにより、断面形状および露光マージンを改善することができる。

[0032] 本発明のパターン形成方法で用いられるアルカリ性現像液で現像するタイプの公知のポジ型またはネガ型の感光性樹脂組成物の代表的なものを例示すると、例えば、キノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなるものの、化学増幅型感光性樹脂組成物などが挙げられる。高解像性の微細レジストパターンを形成する観点からは、化学増幅型感光性樹脂組成物が好ましい。

[0033] 上記キノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなるポジ型感光性樹脂組成物において用いられるキノンジアジド系感光剤の例としては、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸、これらのスルホン酸のエステル或いはアミドなどが、またアルカリ可溶性樹

脂の例としては、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、アクリル酸或はメタクリル酸の共重合体などが挙げられる。ノボラック樹脂としては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、キシレノール等のフェノール類の1種または2種以上と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド等のアルデヒド類の1種以上から製造されるものが好ましいものとして挙げられる。

[0034] また、化学増幅型の感光性樹脂組成物としては、従来知られた何れのものをも用いることができる。化学増幅型の感光性樹脂組成物は、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物（光酸発生剤）と、光酸発生剤から発生された酸の作用により極性が増大し、現像液に対する溶解性が露光部と未露光部で変わる樹脂を含むポジ型の化学増幅型感光性樹脂組成物、あるいはアルカリ可溶性の樹脂と光酸発生剤と架橋剤からなり、酸の作用により架橋剤による樹脂の架橋が起こり、露光部と未露光部において現像液に対する溶解性が変わるネガ型の化学増幅型感光性樹脂組成物などが挙げられる。

[0035] 前記酸の作用により極性が増大し、露光部と未露光部において現像液に対する溶解性が変化する樹脂としては、樹脂の主鎖または側鎖、あるいは、主鎖および側鎖の両方に、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基を有する樹脂が挙げられる。その代表的なものを例示すると、ヒドロキシスチレン系のポリマー（PHS）に保護基としてアセタール基やケタール基を導入したポリマー（例えば、特開平2-141636号公報、特開平2-19847号公報、特開平4-219757号公報、特開平5-281745号公報）、*t*-ブトキシカルボニルオキシ基や*p*-テトラヒドロピラニルオキシ基を酸分解基として導入した同様のポリマー（特開平2-209977号公報、特開平3-206458号公報、特開平2-19847号公報）、アクリル酸やメタクリル酸というカルボン酸部位を有する単量体や水酸基やシアノ基を分子内に有する単量体を脂環式炭化水素基を有する単量体と共重合させた樹脂、脂環式基を含む構造で保護されたアルカリ不溶性基と、そのアルカリ不溶性基が酸により脱離して、アルカリ可溶性とならしめる構造

単位を含む酸感応性樹脂（特開平 9-73173 号公報、特開平 9-90637 号、特開平 10-161313 号公報）などが挙げられる。

[0036] また、光酸発生剤としては活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物であればどのようなものでもよく、例えば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化物、 α -ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物も用いることができる。

[0037] さらに、前記化学増幅型の感光性樹脂組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、および現像液に対する溶解性を促進させる化合物等が含有されていてもよい。

[0038] 上記感光性樹脂組成物は、前記したように、必要に応じ反射防止膜が設けられたシリコン基板、ガラス基板等の基板上にスピナー、コーター等の適当な塗布装置、塗布方法により塗布され、例えばホットプレート上でプリベークされてレジスト組成物中の溶剤が除去され、フォトレジスト膜が形成される。プリベーク温度は、用いる溶剤或いはレジスト組成物により異なるが、一般に 70～150℃、好ましくは 90～150℃の温度で、ホットプレートによる場合には 10～180 秒間、好ましくは 30～90 秒間、クリーンオープンによる場合には 1～30 分間実施することができる。こうして形成されたフォトレジスト膜は、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、超高圧水銀ランプ、KrF エキシマレーザー、ArF エキシマレーザー、EUV 照射装置、軟 X 線照射装置、電子線描画装置など公知の照射装置を用い、必要に応じて所定のマスクを通して露光される。露光後ベーク（ポスト エクスポージャー ベーク：PEB）を行った後、現像液を用いて現像される。

- [0039] 現像方法としては、例えばパドル現像法など任意の方法が採用されればよい。現像液としては、通常アルカリ性現像液が用いられる。アルカリ性現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）などの水溶液或いは水性溶液が用いられる。現像直後に、本発明のリンス液を用いてレジストパターンのリンス（洗浄）が行われる。
- [0040] 本発明のパターン形成方法において、リソグラフィー用リンス液をレジスト基板に接触させる時間、すなわち処理時間は特に制限されないが、一般に処理時間を1秒以上とすることで本発明の効果が発現する。また、処理温度も任意で良い。リンス液をレジストに接触させる方法も任意であり、例えばレジスト基板をリンス液に浸漬したり、回転しているレジスト基板表面にリンス液を滴下することにより行うことができる。
- [0041] 本発明によるパターン形成方法においては、現像後、本発明のリンス液による処理前、および／または本発明のリンス液による処理後に、純水により洗浄処理を行うことができる。前者の洗浄処理は、レジストパターンに付着した現像液を洗浄するために行われるものであり、後者の洗浄処理はリンス液を洗浄するために行われるものである。本発明のリンス液によるリンス処理の方法は、従来公知の何れの方法によって行われてもよい。例えばレジスト基板をリンス液に浸漬したり、回転しているレジスト基板表面にリンス液を滴下することにより行うことができる。これらの方法は適宜組み合わせて行われてもよい。
- [0042] 本発明によるパターン形成方法は、パターン倒れマージン、欠陥、LWRの問題がなく、特に、微細で、アスペクト比の高いレジストパターンに対しても有効にパターン倒れおよびメルティングを改善することができるものである。ここで、アスペクト比とはレジストパターンの幅に対する高さの比である。したがって、本発明によるパターン形成方法は、微細なレジストパターンが形成されるリソグラフィー工程、すなわち、露光光源として、KrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザー、EUV、更にはX線、電子線などを用いる、250nm以下の露光波長での露光を含むリソグラフィー工

程を組み合わせることが好ましい。さらに、レジストパターンのパターン寸法でみると、ライン・アンド・スペース・パターンにおける線幅またはトレンチパターンにおけるトレンチ幅、コンタクトホール・パターンにおける孔径、ドットパターンにおけるドット径が300nm以下のレジストパターンを形成するリソグラフィー工程を含むものが好ましい。特に、化学増幅型感光性樹脂組成物を極端紫外線（EUV）を用いて露光するような超微細パターン形成においては、パターンメルティング防止、パターン倒れの防止、倒れ限界線幅などの点から本発明のリンス液を用いてのリソグラフィーが好ましいものである。

[0043] 本発明のパターン形成方法により形成されたレジストパターンは、例えば、エッチング、メッキ、イオン拡散、染色処理などのレジストとして用いられ、その後必要に応じ剥離される。

実施例

[0044] 以下に実施例、比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例、比較例により何ら限定されるものではない。

[0045] 実施例 1

シリコン基板上にAZエレクトロニックマテリアルズマニュファクチャリング株式会社製底面反射防止膜用組成物 AZ Kr-F 17B（「AZ」は登録商標）をスピンドットし、180℃、60秒ベークして、80nm厚の反射防止膜を製膜した。その上に化学増幅型KrFレジスト組成物 AZ DX6270P（AZエレクトロニックマテリアルズマニュファクチャリング株式会社製）をスピンドットし、120℃で90秒ソフトベークして、620nm厚のレジスト膜を形成した。得られた基板をKrF露光装置 FPA 3000-EX5（キャノン株式会社製；NA=0.63/1/2Ann.；Mask：HTPSM 6%）でマスクサイズ150nm（L：S=1：1）を通して露光量を増加させながら露光し、130℃、90秒のポストエクスポージャー ベーク（PEB）を行った後、AZ 300 MIF現像液（AZエレクトロニックマテリアルズマニュファクチャリング株式会社製

； 2. 38% TMAH 水溶液）にて 60 秒パドル現像し、現像液がウェハ上にパドルされている状態で水リンスを流し始め、回転させながら現像液から水リンスに置換し、水でパドルさせた状態で停止させた。その後、水パドルさせた状態の中に、3-ヘキセン-2, 5-ジオール（HXED）を 1, 000 ppm 含む脱イオン水からなるリンス液を入れ、高速回転処理し、ウェハを乾燥させた。

[0046] 形成されたパターンの倒れ限界の限界線幅の評価のため、形成させたパターンを日立製作所製電子顕微鏡 S9220 を用い確認した。このとき、露光量に対するパターンの線幅を測長し、パターン倒壊直前の線幅を限界線幅（倒れ限界 CD）とした。結果を表 1 に示す。脱イオン水をリンス液として用いた場合（下記比較例 1 参照）と比較し、パターン倒れマージンは改善された。

[0047] また、上記リンス液によるゲル欠陥について、以下の方法で確認、評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0048] <ゲル欠陥の確認、評価>

シリコン基板上に、化学増幅型 KrF レジスト組成物 AZ DX6270P（AZ エレクトロニックマテリアルズマニュファクチャリング株式会社製）をスピン塗布し、120℃で90秒ソフトベークして、620nm 厚のレジスト膜を形成する。このレジスト膜上に、フィルターにてろ過したリンス液を塗布し、高速回転処理し、乾燥させる。KLA Tencor 製欠陥検査装置 KLA 2360 を用いて欠陥検査を行う。日立ハイテクノロジーズ製 RS5500 を用いてゲル欠陥の有無を確認する。ゲル欠陥がなければ「○」、あれば「×」と評価した。

実施例 1 で用いたリンス液については、ゲル欠陥は観察されなかった。したがって評価は「○」であった。

[0049] さらに、実施例 1 で用いたリンス液の保存安定性を以下の方法で調べた。結果を表 1 に示す。

[0050] <リンス液の保存安定性試験>

所定濃度で調製されたリンス液をフィルターにてろ過後、25℃で1ヶ月間静置する。シリコン基板上に、化学増幅型KrFレジスト組成物 AZ D X 6 2 7 0 P (AZエレクトロニックマテリアルズマニュファクチャリング株式会社製)をスピン塗布し、120℃で90秒ソフトベークして、620nm厚のレジスト膜を形成する。このレジスト膜上に、保存後のリンス液を塗布し、高速回転処理し、乾燥させる。この膜について、K L A T e n c o r 製欠陥検査装置K L A 2 3 6 0を用い、ゲル、パーティクルなどを含む全ての欠陥についての欠陥数を計測する。保存リンス液として脱イオン水を用いた場合(比較例1)の欠陥数との対比において、試験リンス液の欠陥数が脱イオン水リンスの際の欠陥数と同等またはそれ以下の場合は「○」と評価し、水リンスを超える場合は「×」と評価した。

なお、実施例1で用いたリンス液の保存後のリンス液の欠陥数は脱イオン水リンスの際の欠陥数に比べ同等以下であり、評価は「○」であった。

[0051] さらに、3-ヘキセン-2, 5-ジオール(HXED)の25℃の水への最大溶解量およびリンス液の表面張力を以下の方法で測定した。結果を表1に示す。

[0052] <最大溶解量の測定、評価>

透明なスクリー間にリンス液添加剤の量を変えて添加し、脱イオン水を溶媒として全体が100gとなるように作成する。その後振とう機を用いて25℃で10時間以上攪拌し、同温度でしばらく静置し、目視にて溶解の様子を確認し、不溶物が確認できない最大添加剤量を最大溶解量(ppm)とする。

3-ヘキセン-2, 5-ジオール(HXED)の25℃の水への最大溶解量は、10,000ppm超であった。

[0053] <表面張力の測定>

調整したリンス液を協和界面科学製表面張力計CBVP-Zを用いて表面張力の測定を行った。

3-ヘキセン-2, 5-ジオール(HXED) 1,000ppm含有リン

ス液の表面張力は、 66.5 mN/m であった。

[0054] 実施例 2 ～ 10

ノニオン系界面活性剤 3-ヘキセン-2, 5-ジオール (HXED) に替えて、ノニオン系界面活性剤 3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール (DMOD) (実施例 2)、2, 4-ヘキサジン-1, 6-ジオール (HXDD) (実施例 3)、1, 4-ブチンジオール (BTDD) (実施例 4)、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール (DMHD) (実施例 5)、3-ヘキシン-2, 5-ジオール (HXYD) (実施例 6)、1, 4-ビス (メトキシメチル) ベンゼン (DMPX) (実施例 7)、p-キシリレングリコール (PXG) (実施例 8)、1, 2-ベンゼンジメタノール (OXG) (実施例 9)、1, 3-ベンゼンジメタノール (MXG) (実施例 10) を各々用いることを除き実施例 1 と同様にして、レジストパターンを形成した。形成されたレジストパターンの倒れ限界の限界線幅を、実施例 1 と同様に評価した。

[0055] また、実施例 2 ～ 10 のリンス液を用いた際のゲル欠陥について実施例 1 と同様にして確認、評価を行った。さらに、実施例 2 ～ 10 で用いたリンス液の保存安定性を実施例 1 と同様に試験した。これらの結果を表 1 に示す。これらの特性試験に加え、さらに、実施例 2 ～ 10 のリンス液に添加された界面活性剤の 25°C の水への最大溶解量、実施例 2 ～ 10 のリンス液の表面張力も実施例 1 と同様にして測定された。結果を表 1 に示す。

[0056]

[表1]

実施例	リンス液 添加剤	添加量 (ppm)	倒れ限界 CD (nm)	ゲル 欠陥	保存 安定性	添加剤の水へ の最大溶解量	リンス液表面 張力(mN/m)
1	H X E D	1,000	158	○	○	>10,000ppm	66.5
2	D M O D	1,000	136	○	○	>10,000ppm	56.9
3	H X D D	1,000	185	○	○	>10,000ppm	72.7
4	B T D	1,000	177	○	○	>10,000ppm	72.9
5	D M H D	1,000	156	○	○	>10,000ppm	65.5
6	H X Y D	1,000	162	○	○	>10,000ppm	70.5
7	D M P X	1,000	184	○	○	>5,000ppm	64.0
8	P X G	1,000	194	○	○	>10,000ppm	71.5
9	O X G	1,000	198	○	○	>10,000ppm	72.6
10	M X G	1,000	197	○	○	>10,000ppm	71.3

[0057] 表1に示されるように、実施例1～10に示される本発明のリンス液を用いることにより、脱イオン水をリンス液として用いた場合（下記、比較例1参照）に比べ、倒れ限界マージンはいずれも改善されており、実施例1～10で用いられたリンス液においてはゲル欠陥は観察されず、保存安定性も良好であった。また、実施例2～10で用いられた界面活性剤の25℃の水に対する最大溶解量は、実施例7で用いられた1,4-ビス（メトキシメチル）ベンゼン（DMPX）を除き10,000ppm超であり、実施例7で用いられた4-ビス（メトキシメチル）ベンゼン（DMPX）も5,000ppm超であり、最大溶解量の値は大きいものであった。

[0058] 比較例1

リンス液として脱イオン水を用いることを除き、実施例1と同様にして、レジストパターンを形成した。形成されたレジストパターンの倒れ限界の限界線幅を、実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。リンス液として脱イオン水を用いた場合の倒れ限界の限界線幅（倒れ限界CD）は、>200nmであった。

[0059] また、比較例1のリンス液（脱イオン水）に関し、実施例1と同様にして

、ゲル欠陥の確認、評価およびリンス液の表面張力を測定した。結果を表2に示す。なお、実施例1の<リンス液の保存安定性試験>に記載したようにして、25℃で1ヶ月間静置した脱イオン水をリンス液として用いた際における欠陥数を測定し、これを参照欠陥数とした。参照欠陥数は210であった。

[0060] 比較例2～8

ノニオン系界面活性剤3-ヘキセン-2, 5-ジオール (HXED) 1, 000 ppmに替えて、サーフィノール104 (日信化学工業; SF104) (「サーフィノール」は登録商標) 500 ppm (比較例2)、サーフィノール104 (日信化学工業; SF104) 1, 000 ppm (比較例3)、3, 8-ジオキサ-5-デシン-4, 7-ジオール (DODD) 1, 000 ppm (比較例4)、1, 4-シクロヘキサジメタノール (CHDM) 1, 000 ppm (比較例5)、1, 4-ブタンジオール 1, 000 ppm (比較例6)、サーフィノール440 (日信化学工業; SF440) 1, 000 ppm (比較例7)、サーフィノール485 (日信化学工業; SF485) 1, 000 ppm (比較例8)を各々用いることを除き実施例1と同様にして、レジストパターンを形成した。形成されたレジストパターンの倒れ限界の限界線幅を、実施例1と同様に評価した。結果を表2に示す。

[0061] また、比較例2～8のリンス液について、実施例1と同様にしてゲル欠陥の確認、評価、リンス液の保存安定性試験、各比較例で用いられている添加剤の25℃の水に対する最大溶解量、リンス液の表面張力の測定を行った。結果を表2に示す。

[0062] なお、サーフィノール104は、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールであり、サーフィノール440は、サーフィノール104のエチレングリコール3.5モル付加物であり、サーフィノール485は、サーフィノール104のエチレングリコール30モル付加物である。

[0063]

[表2]

比較例	リンス液 添加剤	添加量 (ppm)	倒れ限界 CD (nm)	ゲル 欠陥	保存 安定性	添加剤の水へ の最大溶解量	リンス液表面 張力(mN/m)
1	なし	0	>200	○	—	—	72.1
2	S F 1 0 4	500	150	×	×	<500ppm	37.0
3	S F 1 0 4	1,000	ゲル発生	×	×	<500ppm	32.7
4	D O D D	1,000	210	○	○	>10,000ppm	72.1
5	C H D M	1,000	206	○	○	>10,000ppm	71.9
6	1,4-ブタンジオール	1,000	197	○	○	>10,000ppm	72.4
7	S F 4 4 0	1,000	129	○	○	<1,500ppm	35.5
8	S F 4 8 5	1,000	125	×	○	>10,000ppm	31.3

[0064] 表2から、比較例2、3のリンス液は、25℃の水への最大溶解量が500ppm未満と低いことに起因すると思われるが、ゲル発生や、ゲル欠陥が観察され、またリンス液の保存安定性も不良であった。さらに、比較例8のリンス液を用いた場合、添加剤の25℃の水への最大溶解量が10,000ppm超と大きいですが、ゲル欠陥が観察された。なお、表には示されていないが、比較例4および比較例8のリンス液で用いられているD O D DあるいはS F 4 8 5は、その添加濃度が3,000ppmを超える場合、保存安定性は「×」となった。また、比較例7で用いられているS F 4 4 0は最大溶解度が1,500ppm未満であり、1,500ppmを超える量リンス液に用いることはできないものであった。

[0065] 表1、2から、本発明の式(1)で表されるノニオン系界面活性剤を用いることにより、パターン倒れマージン、欠陥、保存安定性などの性能において従来のノニオン系界面活性剤を用いたリンス液と同等程度以上の特性が得られた。一方、比較例のものの中、水への溶解性が劣るものは、リンス液の保存安定性の点、あるいはゲル欠陥の発生が見られるなどの問題を有していた。また、水への溶解性に問題が無い場合においても、ゲル欠陥や保存安定性に問題を有するものもあった。すなわち、従来のノニオン系界面活性剤を用いたリンス液においては、パターン倒れマージン、ゲル欠陥、保存安定性

の問題を同時に改善できないものが散見される結果が得られた。

[0066] 実施例 1 1

シリコン基板上に A Z エレクトロニックマテリアルズマニュファクチャリング株式会社製底面反射防止膜用組成物 A Z K r - F 1 7 B をスピン塗布し、180℃、60秒ベークして、60nm厚の反射防止膜を製膜した。その上に化学増幅型 P H S - アクリレートハイブリッド系 E U V レジストをスピン塗布し、100℃で90秒間ソフトベークして、80nm厚のレジスト膜を形成した。得られた基板を K r F 露光装置 F P A 3 0 0 0 - E X 5 (キヤノン株式会社製 ; N A = 0 . 6 3 / Q u a d r o . M a s k : H T P S M 6 %) でマスクサイズ 150nm (L : S = 1 : 1) を通して露光量を増加させながら露光し、70℃、90秒のポスト エクスポージャー ベーク (P E B) を行った後、A Z 300 M I F 現像液 (A Z エレクトロニックマテリアルズマニュファクチャリング株式会社製 ; 2 . 3 8 % T M A H 水溶液) にて30秒パドル現像し、現像液がウェハー上にパドルされている状態で水リンスを流し始め、回転させながら現像液から水リンスに置換し、水でパドルさせた状態で停止させた。その後、水パドルさせた状態の中に、3-ヘキセン-2, 5-ジオール (H X E D) を 1, 0 0 0 p p m 含む脱イオン水からなるリンス液を入れ、高速回転処理し、ウェハーを乾燥させた。

[0067] 形成されたパターンを、日立製作所製電子顕微鏡 S 9 2 2 0 を用い 100nm 以下のパターン形状を確認し、下記評価基準により評価した。結果を表 3 に示す。

[0068] <メルティングの評価基準>

メルティングの評価は、パターン矩形性が保たれており、かつ線幅の変動が 10nm 以下であるものを、メルティング「無」とし、パターン矩形性が保たれていない場合を、メルティング「有」と評価した。

実施例 1 1 においては、メルティングは認められず、評価は「無」であった。

[0069] また、LWRを以下の方法で測定し、評価した。結果を表3に示す。

[0070] <LWRの測長、評価>

実施例11と同様の方法でシリコン基板上に80nm厚の化学増幅型PH
S-アクリレートハイブリッド系EUVレジスト膜を形成し、マスク上15
0nm、 $L/S=1/1$ でパターンCD(限界線幅)が100nm付近のシ
ョット(ボーズ:80mJ/cm²)でパターンを形成し、日立製作所製S9
220を用いてLWRを測長する。リソ液として脱イオン水を用いた際の
LWR値(6.0nm)に対する改善を確認し、改善している場合は、「改
善」と評価し、改善されていない場合は、「改善されず」と評価し、ゲル発
生あるいはメルテイングにより評価できないものについては、「ゲル発生」
あるいは「メルテイング」と評価した。

[0071] 実施例12~20

ノニオン系界面活性剤3-ヘキセン-2,5-ジオール(HXED)に替
えて、ノニオン系界面活性剤3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジ
オール(DMOD)(実施例12)、2,4-ヘキサジン-1,6-ジ
オール(HXD)(実施例13)、1,4-ブチンジオール(BTD)(実
施例14)、2,5-ジメチル-3-ヘキセン-2,5-ジオール(DMH
D)(実施例15)、3-ヘキセン-2,5-ジオール(HXYD)(実施
例16)、1,4-ビス(メトキシメチル)ペンゼン(DMPX)(実施例
17)、p-キシリレングリコール(PXG)(実施例18)、1,2-ベ
ンゼンジメタノール(OG)(実施例19)、1,3-ベンゼンジメタノ
ール(MXG)(実施例20)を各々用いることを除き実施例11と同様に
して、レジストパターンを形成した。形成されたレジストパターンのメラテ
イングの有無、LWRを、実施例11と同様に測定、評価した。結果を表3に示す。

[0072]

[表3]

実施例	リンス液添加剤 (溶剤：脱イオン水)	添加量 (ppm)	メルチイング の有無	LWR
1 1	HXED	1,000	無	改善
1 2	DMOD	1,000	無	改善
1 3	HXDD	1,000	無	改善
1 4	BT D	1,000	無	改善
1 5	DMHD	1,000	無	改善
1 6	HXYD	1,000	無	改善
1 7	DMPX	1,000	無	改善
1 8	PXG	1,000	無	改善
1 9	OXG	1,000	無	改善
2 0	MXG	1,000	無	改善

[0073] 表3から明らかなように、実施例11～20のいずれの例においても、メルチイングは無く、またLWRは、脱イオン水をリンス液として用いた場合(下記比較例9参照)と比較し改善されていた。

[0074] 比較例9

リンス液として脱イオン水を使用し、実施例11と同様にして、レジストパターンを形成した。形成されたレジストパターンのメルチイングの有無を実施例11と同様にして評価した。また、LWRの値を実施例11と同様にして測定した。結果を表4に示す。なお、リンス液として脱イオン水を用いた際のLWRは、6.0nmであった。

[0075] 比較例10～16

ノニオン系界面活性剤3-ヘキセン-2,5-ジオール(HXED)1,000ppmに替えて、サーフイノール104(SF104)500ppm(比較例10)、サーフイノール104(SF104)1,000ppm(比較例11)3,8-ジオキサ-5-デシン-4,7-ジオール(DODD)1,000ppm(比較例12)、1,4-シクロヘキサジメタノール

(CHDM) 1,000ppm (比較例13)、1,4-ブタンジオール 1,000ppm (比較例14)、サーフィノール440 (SF440) 1,000ppm (比較例15)、サーフィノール485 (SF485) 1,000ppm (比較例16)を各々用いることを除き実施例11と同様にして、レジストパターンを形成した。形成されたレジストパターンのメルティングの有無、LWRを、実施例11と同様に測定、評価した。結果を表4に示す。

[0076] [表4]

比較例	リンス液添加剤 (溶剤：脱イオン水)	添加量 (ppm)	メルティング の有無	LWR
9	なし	1,000	無	(6.0nm)
10	SF104	500	無	改善
11	SF104	1,000	ゲル発生	ゲル発生
12	DODD	1,000	有	(メルティング)
13	CHDM	1,000	有	(メルティング)
14	1,4-ブタンジオール	1,000	有	(メルティング)
15	SF440	1,000	有	(メルティング)
16	SF485	1,000	有	(メルティング)

[0077] 表4から、25℃の水に対する最大溶解量が500ppm未満(表2参照)と低いSF104を用いた比較例11においては、添加量がSF104の最大溶解量(500ppm)を大きく超えることから、ゲルが発生し、使用できないものであった。また、比較例12～16においては、いずれもメルティングが発生した。なお、SF104を500ppm含有するリンス液を用いた比較例10においてはメルティングはなく、LWRも改善されているものの、表2に示されるように、ゲル欠陥が発生し、保存安定性も悪いという問題がある。

[0078] 以上、表1～4より、本発明の式(1)で表されるノニオン系界面活性剤を用いることにより、パターン倒れマージン、欠陥、LWR等の性能におい

て従来のノニオン系界面活性剤を用いたリンス液と同等程度、あるいはそれ以上のパターン倒れマージン、欠陥、LWR等の特性改善が示され、これと共に従来微細パターンにおいて顕著となっていたパターンメルティングの問題も同時に改善され、更にリンス液の保存安定性も良好であることが分かる。一方、比較例のリンス液においては、パターン倒れマージン、欠陥、LWR等の性能において問題がない場合においても、メルティングの問題があるとか、最大溶解量が小さいことによるゲルの発生、あるいはゲル欠陥や保存安定性の問題などを有するものであった。また、本発明のリンス液は表面張力が高いにもかかわらず、パターン倒れも改善されていた。

[0079] 実施例 2 1 ～ 2 5

3-ヘキセン-2, 5-ジオール (HXED) の含有量を 200 ppm (実施例 2 1)、500 ppm (実施例 2 2)、2,000 ppm (実施例 2 3)、3,000 ppm (実施例 2 4)、5,000 ppm (実施例 2 5) とすることを除き実施例 1 と同様にして、レジストパターンを形成した。形成されたレジストパターンの倒れ限界の限界線幅の測定、使用リンス液におけるゲル欠陥の確認、評価、リンス液の保存安定性の測定を、実施例 1 と同様に行なった。結果を表 5 に示す。なお、表 5 には、参考のため実施例 1 についても掲載した。

[0080] [表5]

	リンス液 添加剤	添加量 (ppm)	倒れ限界 CD (nm)	ゲル 欠陥	保存 安定性
実施例 2 1	HXED	200	194	○	○
実施例 2 2	HXED	500	185	○	○
実施例 1	HXED	1,000	158	○	○
実施例 2 3	HXED	2,000	146	○	○
実施例 2 4	HXED	3,000	172	○	○
実施例 2 5	HXED	5,000	189	○	○

[0081] 表 5 から、実施例 2 1 ～ 2 5 においては、実施例 1 と同様、脱イオン水を

リンス液として用いた場合と比較し、パターン倒れマージン、ゲル欠陥、保存安定性において良好な結果が得られた。

[0082] 実施例 26～30

3-ヘキセン-2, 5-ジオール (HXED) の含有量を 200 ppm (実施例 26)、500 ppm (実施例 27)、2,000 ppm (実施例 28)、3,000 ppm (実施例 29)、5,000 ppm (実施例 30) とすることを除き実施例 11と同様にして、レジストパターンを形成した。形成されたレジストパターンについてのマルチイングの有無およびLWRを 実施例 11と同様にして評価した。結果を表6に示す。なお、表6には、参考のため実施例 11についても掲載した。

[表6] [0083]

実施例	リンス液添加剤 (溶剤：脱イオン水)	添加量 (ppm)	マルチイング の有無	LWR	保存 安定性
26	HXED	200	無	改善	○
27	HXED	500	無	改善	○
11	HXED	1,000	無	改善	○
28	HXED	2,000	無	改善	○
29	HXED	3,000	無	改善	○
30	HXED	5,000	無	改善	○

[0084] 表6から、実施例 26～30においては、実施例 11と同様、マルチイングはなく、またLWRも改善した。また、保存安定性も良好であった。

[0085] 実施例 31

3-ヘキセン-2, 5-ジオール (HXED) を 1,000 ppm 含有するリンス液に替えて、3-ヘキセン-2, 5-ジオール (HXED) 1,000 ppm および酢酸 100 ppm を含有するリンス液を用いることを除き、実施例 1、実施例 11と同様にして、レジストパターンを形成した。実施例 1 および実施例 11と同様の方法で、これらの倒れ限界の限界線幅 (倒れ限界CD)、ゲル欠陥、リンス液の保存性、マルチイングの有無、LWRの

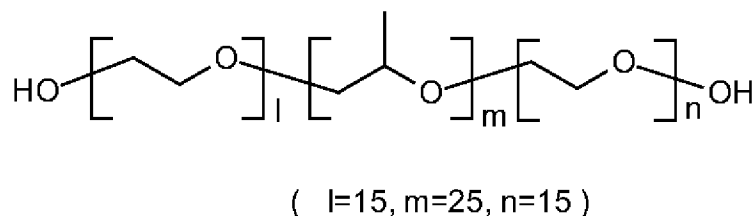
測定、評価を行った。なお、実施例 1 および実施例 11 と同様、倒れ限界の限界線幅（倒れ限界 CD）およびゲル欠陥は D X 6 2 7 0 P 上での評価であり、またパターンメルティングおよび LWR は E U V レジスト上での評価である。結果を表 7 に示す。

[0086] 実施例 32～38

酢酸 100 ppm に替えて、モノエタノールアミン 1,000 ppm（実施例 32）、2-プロパノール 1,000 ppm（実施例 33）、アデカプルロニック L-64 100 ppm（実施例 34）、酢酸 100 ppm とモノエタノールアミン 1,000 ppm（実施例 35）、酢酸 100 ppm と 2-プロパノール 1,000 ppm（実施例 36）、モノエタノールアミン 1,000 ppm とアデカプルロニック L-64 100 ppm（実施例 37）、2-プロパノール 1,000 ppm とアデカプルロニック L-64 100 ppm（実施例 38）を用いることを除き、実施例 31 と同様にして、それぞれレジストパターンを形成し、実施例 31 と同様にして倒れ限界の限界線幅（倒れ限界 CD）、ゲル欠陥、リンス液の保存性、メルティングの有無、LWR の測定、評価を行った。結果を表 7 に示す。

[0087] なお、アデカプルロニック L-64（株式会社 ADEKA）は、下記式で示される化合物である。

[化3]



[0088]

[表7]

実施例	リンス液添加剤 および添加量	倒れ限界 CD(nm)	ゲル 欠陥	メルティング の有無	LWR	保存 安定性
3 1	HXED 1,000ppm 酢酸 100ppm	155	○	無	改善	○
3 2	HXED 1,000ppm モノエタノールアミン 1,000ppm	151	○	無	改善	○
3 3	HXED 1,000ppm 2-ブ°ロハ°ノール 1,000ppm	154	○	無	改善	○
3 4	HXED 1,000ppm アデ°カフ°ルロニック L-64 100ppm	148	○	無	改善	○
3 5	HXED 1,000ppm 酢酸 100ppm モノエタノールアミン 1,000ppm	154	○	無	改善	○
3 6	HXED 1,000ppm 酢酸 100ppm 2-ブ°ロハ°ノール 1,000ppm	155	○	無	改善	○
3 7	HXED 1,000ppm モノエタノールアミン 1,000ppm アデ°カフ°ルロニック L-64 100ppm	147	○	無	改善	○
3 8	HXED 1,000ppm 2-ブ°ロハ°ノール 1,000ppm アデ°カフ°ルロニック L-64 100ppm	145	○	無	改善	○

[0089] 表7より、本発明のリンス液においては、酸、アルカリ、有機溶剤および／または他の界面活性剤がさらに添加された場合においても、パターン倒れマージン、欠陥、LWR等の性能において従来のノニオン系界面活性剤を用いたリンス液と同等程度、あるいはそれ以上の特性改善が得られ、またこれと共に従来微細パターンにおいて顕著となっていたパターンメルティングが改善される効果が得られることが分かる。

[0090] 実施例39

シリコン基板上にヘキサメチルジシラザン（HMDS）を90℃、60秒処理した。その上に化学増幅型PHS-アクリレートハイブリッド系EUV

レジストをスピン塗布し、 110°C 、60秒ソフトベークして、50nm厚のレジスト膜を形成した。得られた基板をEUV露光装置ASML製NXE-3100 ($\text{NA}=0.25$ 、 dipole)でマスクサイズ24nm ($\text{L}:\text{S}=1:1$)を通して露光量を増加させながら露光し、 100°C 、60秒のポストエクスポージャーベーク(PEB)を行った後、2.38%TMAH水溶液にて30秒パドル現像し、現像液がウェハー上にパドルされている状態で水リンスを流し始め、回転させながら現像液から水リンスに置換し、水でパドルさせた状態で停止させた。その後、水パドルさせた状態の中に、3-ヘキセン-2,5-ジオール(HXED)を1,000ppm含む脱イオン水からなるリンス液を入れ、高速回転処理し、ウェハーを乾燥させた。下記測定法により、倒れ限界の限界線幅(倒れ限界CD)を測定、評価した。結果を表8に示す。

[0091] <倒れ限界の限界線幅の測定>

形成されたパターンを、アプライドマテリアルズ製電子顕微鏡Verity-4iを用いて、24nm $\text{L}/\text{S}=1/1$ の場所について、露光量に対するパターンサイズ(CD)を測長し、パターンが倒れる直前の限界線幅を倒れ限界CDとした。また、パターンが全て倒壊している場合は、「全て倒壊」と評価し、全てのパターンの矩形性が保持されていない場合、「全てメルティング」と評価した。

実施例39で形成されたレジストパターンの倒れ限界の限界線幅は、17.2nmであった。

[0092] また、上記で形成されたパターンについて、メルティングの有無を以下の方法で確認、評価した。結果を表8に示す。

[0093] <メルティングの確認、評価>

形成されたパターンについて、マスク上24nm $\text{L}/\text{S}=1/1$ (露光量(Dose): $44\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上)のショットを、アプライドマテリアルズ製電子顕微鏡Verity-4iを用いて観測し、パターンの溶解の有無を確認し、パターン矩形性が保たれているものをメルティング「無」と評

価し、全てのパターンにメルライソグが発生している場合を、「有」と評価し、パターンに膨潤が発生しており評価できない場合を、「パターン膨潤発生」と評価した。

実施例 39 のパターンにおいては、メルライソグは認められず、評価は「無」であった。

[0094] さらに、上記で形成されたパターンについて、LWR を以下の方法で測定し、評価した。結果を表 8 に示す。

[0095] <LWR の測長、評価>

マスク上 24 nm L/S = 1/1 (露光量 (Dose) : 38 mJ/c

m²) のショットを、アプライドライアルズ製電子顕微鏡 Verity 4

! を用いて LWR を測長する。リンス液として脱イオン水を用いた際の LW

R 値 (4.5 nm) に対する改善を確認し、改善している場合は、「改善」

と評価し、改善されていない場合は、「改善されず」と評価し、全パターン

にメルライソグが発生しており評価できない場合を、「全てメルライソグ」

と評価した。

実施例 39 においては、LWR は改善されており、評価は「改善」であっ

た。

[0096] 実施例 40 ~ 42

ノニオン系界面活性剤 3-ヘキセン-2, 5-ジオール (HXED) 1,

000 ppm に替えて、ノニオン系界面活性剤 3-ヘキセン-2, 5-ジオ

ール (HXED) 500 ppm (実施例 40)、3, 6-ジメチル-4-オ

クチン-3, 6-ジオール (DMOD) 1, 000 ppm (実施例 41)、

3-ヘキセン-2, 5-ジオール (HXED) 1, 000 ppm およびアデ

カゾルロニツク 100 ppm (実施例 42) を各々用いることを除き実施例

39 と同様にして、レジストパターンを形成した。形成されたレジストパタ

ーンの倒れ限界の限界線幅 (倒れ限界 CD)、メルライソグの有無、LWR

を、実施例 39 と同様にして測定、評価した。結果を表 8 に示す。

[0097]

[表8]

実施例	リンス液添加剤および添加量	倒れ限界 CD (nm)	メルティング の有無	LWR
3 9	HXED 1,000ppm	17.2	無	改善
4 0	HXED 500ppm	18.9	無	改善
4 1	DMOD 1,000ppm	17.1	無	改善
4 2	HXED 1,000ppm アデカ®カプロニック L-64 100ppm	18.2	無	改善

[0098] 表8から、本発明のリンス液により、メルティングの発生なく、また改善されたLWRで、EUV露光による超微細パターンの形成が可能なが分かる。

[0099] 比較例 1 7

リンス液として脱イオン水を用いることを除き、実施例39と同様にして、レジストパターンを形成し、形成されたレジストパターンの倒れ限界の限界線幅（倒れ限界CD）を測長した。また、形成されたレジストパターンのメルティングの有無、LWRを、実施例39と同様にして評価した。結果を表9に示す。

[0100] 比較例 1 8～2 1

ノニオン系界面活性剤3-ヘキセン-2, 5-ジオール（HXED）1, 000ppmに替えて、サーフィノール104（SF104）500ppm（比較例18）、1, 4-ブタンジオール1, 000ppm（比較例19）、サーフィノール440（SF440）1, 000ppm（比較例20）、サーフィノール485（SF485）1, 000ppm（比較例21）を各々用いることを除き実施例39と同様にして、レジストパターンを形成した。形成されたレジストパターンの倒れ限界の限界線幅（倒れ限界CD）、メルティングの有無、LWRを、実施例39と同様に測定、評価した。結果を表9に示す。

[0101]

[表9]

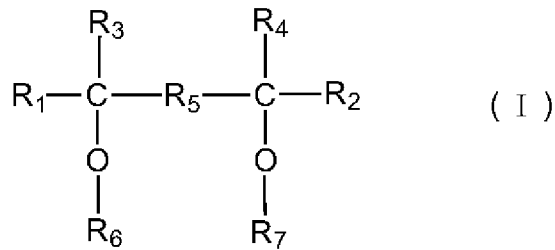
比較例	リンス液添加剤 および添加量	倒れ限界 CD (nm)	メルティング の有無	LWR
17	なし	全て倒壊	無	(4.5nm)
18	SF104 500ppm	20.4	無	改善
19	1,4-ブタンジオール 1,000ppm	全て倒壊	パターン 膨潤発生	改善
20	SF440 1,000ppm	全てメルティング	有	全てメルティング
21	SF485 1,000ppm	全てメルティング	有	全てメルティング

[0102] 表9に示されるように、比較例18を除く他の比較例では、パターン倒れ、パターンの膨潤あるいはメルティングが発生した。なお、比較例18において用いられたリンス液は、表2に示されるように、ゲル発生並びに保存安定性の問題を有するものであり、また倒れ限界の限界線幅は、本発明のリンス液に比べ十分なものではなかった。

請求の範囲

【請求項1】 下記式（I）で表されるノニオン系界面活性剤と水とを含むことを特徴とするリソグラフィー用リンス液。

【化1】



（式中、 R_1 、 R_2 は、同一でも異なってもよく、水素原子またはメチル基を表し、 R_3 、 R_4 は、同一でも異なってもよく、水素原子、メチル基またはエチル基を表し、 R_5 は、二重結合または三重結合を含む炭素数2～5の炭化水素基またはフェニレン基を表し、 R_6 、 R_7 は、同一でも異なってもよく、水素原子またはメチル基を表す。）

【請求項2】 前記式（I）で表されるノニオン系界面活性剤の25℃の水への最大溶解量が、5,000ppm以上であることを特徴とする請求項1記載のリソグラフィー用リンス液。

【請求項3】 前記式（I）で表されるノニオン系界面活性剤が、3-ヘキセン-2,5-ジオール、1,4-ブチンジオール、3-ヘキシン-2,5-ジオール、2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール、2,4-ヘキサジイン-1,6-ジオール、1,2-ベンゼンジメタノール、1,3-ベンゼンジメタノール、p-キシリレングリコール、および1,4-ビス（メトキシメチル）ベンゼンから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1または2記載のリソグラフィー用リンス液。

【請求項4】 式（I）で表されるノニオン系界面活性剤がリンス液中に0.02

～0.5質量％含有されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のリソグラフィー用リンス液。

[請求項5] 酸、塩基、有機溶剤および式(1)で表される界面活性剤以外の界面活性剤、の少なくとも1種がさらに含まれてなることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のリソグラフィー用リンス液。

[請求項6] 殺菌剤、抗菌剤、防腐剤および防カビ剤、の少なくとも1種がさらに含まれてなることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のリソグラフィー用リンス液。

[請求項7] (1) 基板に感光性樹脂組成物を塗布して感光性樹脂組成物層を形成する工程、
(2) 前記感光性樹脂組成物層を露光する工程、
(3) 露光済みの感光性樹脂組成物層を現像液により現像する工程、
(4) 現像後、請求項1～6のいずれか1項に記載されるリソグラフィー用リンス液を用いてリンスする工程
を含んでなることを特徴とするパターン形成方法。

[請求項8] 前記感光性樹脂組成物が化学増幅型感光性樹脂組成物であり、また前記露光が極端紫外線を用いての露光であることを特徴とする請求項7記載のパターン形成方法。